

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11111560  
PUBLICATION DATE : 23-04-99

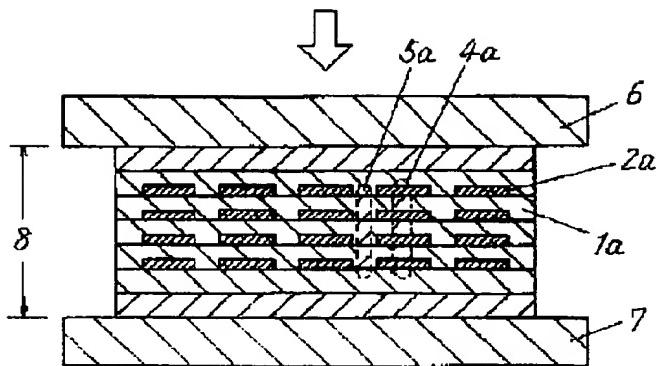
APPLICATION DATE : 06-10-97  
APPLICATION NUMBER : 09272340

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : KOMATSU KAZUHIRO;

INT.CL. : H01G 4/30 H01G 4/12 H01G 4/12

TITLE : PRODUCTION OF CERAMIC ELECTRICAL COMPONENT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the generation of cracks during the production of ceramic electrical components.

SOLUTION: This production method consists of a first step for forming a temporary laminate by laminating a ceramic sheet 1a and an inner electrode, a second step for obtaining a laminate by press-fitting the temporary laminate, a third step for baking the laminate, and a fourth step for forming at least one pair of outer electrodes in a manner such that they are connected electrically with the inner electrode at a predetermined position of the laminate. The ceramic sheet 1a for the first step contains at least polyethylene and ceramic material, and the sheet has a porosity of 30% or higher.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 H 01 G 4/30  
 4/12 3 1 1  
 3 5 5  
 3 6 4

F I  
 H 01 G 4/30  
 4/12 3 1 1 Z  
 3 5 5  
 3 6 4

審査請求 有 請求項の数11 O.L. (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-272340

(22)出願日 平成9年(1997)10月6日

(71)出願人 000005821  
 松下電器産業株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (72)発明者 長井 淳夫  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内  
 (72)発明者 坂口 佳也  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内  
 (72)発明者 舟光 秀紀  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内  
 (74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)  
 最終頁に続く

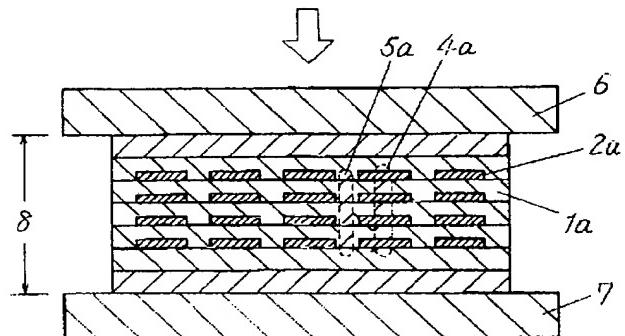
(54)【発明の名称】セラミック電子部品の製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明はセラミック電子部品の製造方法に関するもので、クラック等の発生を防止することを目的とする。

【解決手段】 セラミックシート1aと内部電極2とを積層して仮積層体を形成する第1の工程と、次に前記仮積層体を圧着して積層体を得る第2の工程と、次いで前記積層体を焼成する第3の工程と、その後前記積層体の所定の位置に前記内部電極2と電気的に接続するように少なくとも一組の外部電極3を形成する第4の工程とを備え、前記第1の工程におけるセラミックシート1aは、少なくともポリエチレンとセラミック原料とを含有し、かつ多孔度が30%以上のものを用いる。

1a セラミックシート  
 2a 金属ペースト



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックシートと導電体層とを積層して仮積層体を形成する第1の工程と、次に前記仮積層体を圧着して積層体を得る第2の工程と、次いで前記積層体を焼成する第3の工程と、その後前記積層体の所定の位置に前記導電体層と電気的に接続するように少なくとも一組の外部電極を形成する第4の工程とを備え、前記第1の工程におけるセラミックシートは、少なくともポリエチレンとセラミック原料とを含有し、かつ多孔度が30%以上のものを用いることを特徴とするセラミック電子部品の製造方法。

【請求項2】 第2の工程は、まず仮積層体を加圧し、次いで加熱することを特徴とする請求項1に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項3】 第2の工程において、仮積層体の加圧は5MPa以上100MPa以下で、加熱はポリエチレンの融解温度以上、分解温度以下の温度とすることを特徴とする請求項2に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項4】 第2の工程において仮積層体の加熱は、150~200°Cとすることを特徴とする請求項3に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項5】 第2の工程において、仮積層体をポリエチレンの融解温度以上、分解温度以下に加熱する前に、前記仮積層体中の空気を除去することを特徴とする請求項3に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項6】 仮積層体中の空気の除去は、前記仮積層体をポリエチレンのガラス転移点の温度以上、前記ポリエチレンの融点未満の温度で所定時間保持することにより行うことを特徴とする請求項5に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項7】 仮積層体中の空気の除去は、前記仮積層体をポリエチレンの軟化温度以上、前記ポリエチレンの融点未満の温度で所定時間保持することにより行うことを特徴とする請求項5に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項8】 仮積層体中の空気の除去は、前記仮積層体を60~140°Cで1~120分保持することにより行うことを特徴とする請求項5に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項9】 第2の工程は、静水圧プレスにより行うことを行なうことを特徴とする請求項1~8のいずれか一つに記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項10】 第1の工程におけるセラミックシートは、多孔度が80%未満であることを特徴とする請求項1~9のいずれか一つに記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項11】 第1の工程におけるセラミックシート中のポリエチレンは、重量平均分子量が400000以上であることを特徴とする請求項1~10のいずれか一

つに記載のセラミック電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば積層セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】図2は、セラミック電子部品の一つである積層セラミックコンデンサの一部断面斜視図であり、1はセラミック誘電体層、2は導電体層、3は外部電極で、導電体層2は各々外部電極3に接続されている。

【0003】図3は従来の積層セラミックコンデンサの一製造工程を示す断面図であり、11aはセラミックシート、12aは金属ペースト、14aは金属ペースト形成部分、15aは金属ペースト非形成部分である。

【0004】以下に従来の積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。まずセラミック誘電体層1となるセラミックシート11aは、チタン酸バリウム等の誘電体材料と、ポリビニルブチラール等のバインダ成分と、ベンジルブチルフタレート等の可塑剤成分と、溶剤成分等とを混合し、スラリー化した後、ドクターブレード法を用いてPET等のベースフィルム上に形成される。乾燥後のセラミックシート11aの厚みは約10~50μm、多孔度は25%程度で作製される。次にセラミックシート11a上に、例えばパラジウムやニッケル等の内部電極2となる金属ペースト12aを印刷法により複数形成する。金属ペースト12aの厚みが薄い場合には焼成時の焼結収縮により、非連続的な状態となり、静電容量の低下を招く恐れがある。したがって、金属ペースト12aの厚みは約2~4μmで形成される。このように金属ペースト12aを印刷したセラミックシート11aを所望の積層数まで積層し、図3に示すように一軸加圧によりセラミックシート11a間を圧着し、積層体を得ている。圧着後は、積層体をチップ形状に切断して焼成し、両端面に外部電極3を設けることで積層セラミックコンデンサとしている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記方法によると、図3に示すようにセラミックシート11aの金属ペースト形成部分14aと金属ペースト非形成部分15aとで厚みが異なるために、圧着工程において金属ペースト形成部分14aにのみ圧力が集中し、金属ペースト非形成部分15aの成形密度が上がらないために、焼成するとこの部分でクラックや層間剥離が発生し易いといった問題点を有していた。

【0006】そこで本発明は、圧着時にセラミックシートの金属ペーストを形成していない部分にも十分に圧力がかかり、セラミックシート間の接着を強固にすることにより、クラックや層間剥離のないセラミック電子部品を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するためには本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、少なくともポリエチレンとセラミック原料とを含有し、かつ多孔度が30%以上のセラミックシートを用いるものであり、セラミックシートの多孔度が高いので、第2の工程において圧着する際、導電体層が形成されている部分のセラミックシートが高い圧縮率を示すため、導電体層がセラミックシートに埋没したようになり、導電体層が形成されていない部分にも十分な圧力が加わるので、上記目的を達成することができる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、セラミックシートと導電体層とを積層して仮積層体を形成する第1の工程と、次に前記仮積層体を圧着して積層体を得る第2の工程と、次いで前記積層体を焼成する第3の工程と、その後前記積層体の所定の位置に前記導電体層と電気的に接続するように少なくとも一組の外部電極を形成する第4の工程とを備え、前記第1の工程におけるセラミックシートは、少なくともポリエチレンとセラミック原料とを含有し、かつ多孔度が30%以上のものを用いることを特徴とするセラミック電子部品の製造方法であり、セラミックシートの多孔度が高いので、第2の工程において圧着する際、導電体層が形成されている部分のセラミックシートが高い圧縮率を示す。このため、導電体層がセラミックシートに埋没したようになり、導電体層が形成されていない部分にも十分な圧力が加わるので、クラックや層間剥離のないセラミック電子部品を得ることができる。

【0009】請求項2に記載の発明は、第2の工程においてまず仮積層体を加圧し、次いで加熱することを特徴とする請求項1に記載のセラミック電子部品の製造方法であり、セラミックシートに対して平行方向のシートの収縮を抑制して位置ずれを防止するとともに、セラミックシート間の接着強度を高めることができる。

【0010】請求項3に記載の発明は、第2の工程において、仮積層体の加圧は5 MPa以上100 MPa以下で、加熱はポリエチレンの融解温度以上、分解温度以下の温度とすることを特徴とする請求項2に記載のセラミック電子部品の製造方法であり、セラミックシート間の接着強度をより向上させることができる。

【0011】請求項4に記載の発明は、第2の工程において仮積層体の加熱は、150~200°Cとすることを特徴とする請求項3に記載のセラミック電子部品の製造方法であり、セラミックシートをポリエチレンの融点である150°Cに加熱することにより、セラミックシート間の接着を強固にすることができる。

【0012】請求項5に記載の発明は、第2の工程において、仮積層体をポリエチレンの融解温度以上、分解温度以下に加熱する前に、前記仮積層体中の空気を除去す

ることを特徴とする請求項3に記載のセラミック電子部品の製造方法であり、ボイドなどの構造欠陥が発生するのを防止することができる。

【0013】請求項6に記載の発明は、仮積層体中の空気の除去を前記仮積層体をポリエチレンのガラス転移点の温度以上、前記ポリエチレンの融点未満の温度で所定時間保持することにより行うことを特徴とする請求項5に記載のセラミック電子部品の製造方法であり、仮積層体中の空気の除去を容易に行うことができる。

【0014】請求項7に記載の発明は、仮積層体中の空気の除去を、前記仮積層体をポリエチレンの軟化温度以上、前記ポリエチレンの融点未満の温度で所定時間保持することにより行うことを特徴とする請求項5に記載のセラミック電子部品の製造方法であり、セラミックシートが軟化するので、より仮積層体中の空気の除去が容易になる。

【0015】請求項8に記載の発明は、仮積層体中の空気の除去を、前記仮積層体を60~140°Cで1~120分保持することにより行うことを特徴とする請求項5に記載のセラミック電子部品の製造方法であり、セラミックシートが軟化するので、より仮積層体中の空気の除去が容易になる。

【0016】請求項9に記載の発明は、第2の工程を静水圧プレスにより行うことを特徴とする請求項1~8のいずれか一つに記載のセラミック電子部品の製造方法であり、セラミックシートのどの部分においても均一に圧力がかかるために、積層ずれの発生を防止できるものである。

【0017】請求項10に記載の発明は、第1の工程におけるセラミックシートとして多孔度が80%未満のものを用いることを特徴とする請求項1~9のいずれか一つに記載のセラミック電子部品の製造方法であり、多孔度が80%以上になるとセラミックシートの焼結密度が小さくなり、電気特性が悪くなるので、これを防止したものである。

【0018】請求項11に記載の発明は、第1の工程におけるセラミックシート中のポリエチレンとして重量平均分子量が400000以上のものを用いることを特徴とする請求項1~10のいずれか一つに記載のセラミック電子部品の製造方法であり、多孔度の高いセラミックシートとなるので、導電体層の有無による段差を吸収できる。

【0019】以下本発明の実施の形態について積層セラミックコンデンサを例に図面を参照しながら説明する。

【0020】(実施の形態1) 図1は本実施の形態における積層セラミックコンデンサの一工程を示す断面図であり、図2は一般的な積層セラミックコンデンサの一部切欠斜視図であり、1aはセラミックシート、2aはセラミックシート1a上に形成した内部電極2となる金属ペースト、4aは金属ペースト形成部分、5aは金属ペ

ースト非形成部分、6は金属上板、7は金属下板、8は金属上板6と金属下板7の間隔を示している。

【0021】まず、重量平均分子量が400000のポリエチレンとチタン酸バリウムを主成分とする誘電体粉末からなる多孔度が70%であるセラミックシート1a上に印刷法により、内部電極2となる金属ペースト2aを所望の形状に複数形成する。この金属ペースト2aはニッケルを含有するものである。この時のセラミックシート1aの厚みは15μm、金属ペースト2aの厚みは3μmである。これらのセラミックシート1aをセラミックシート1aを挟んで、金属ペースト2aが交互に対向するように積み重ね、仮積層体を得る。その後、この仮積層体を金属上板6、金属下板7で挟んで、室温で一軸プレス機にてゲージ圧で5~100MPaの範囲で加圧する。ここで金属上板6と金属下板7の仮積層体と接する面の凹凸は、40μm以下に研磨されており、金属上板6、金属下板7面の間隔8のはらつきは、40μm以下に制御されている。その後仮積層体に十分な圧力が加わったことを確認して、最高温度150~200℃まで昇温し、最高温度で5~60分程度保持し、積層体を得る。

ここで最高温度を150℃としたのは、150℃程度からポリエチレンが融解し、セラミックシート同士の接着が強固になるからである。その後、縦3.2mm、横1.6mmのチップ形状に切断して、大気中350℃でポリエチレンを除去した(脱バイ)後、窒素ガスおよび水素ガスを用いて金属ペースト2a中のニッケルが酸化しない雰囲気を保ちながら、1300℃で焼成を行う。この焼成によりチタン酸バリウムを主成分とするセラミック誘電体層1とニッケルを主成分とする内部電極2が同時に焼結した焼結体を得る。次いでこの焼結体の内部電極2の露出した両端面に銅等の外部電極3を焼き付け、メッキを施した後に完成品に至る。

【0022】(表1)は、一軸プレス時の圧力、最高温度、昇温過程での保持温度及び保持時間が焼結体の構造欠陥発生に及ぼす影響について調べた結果と、従来のセラミックシートを用いた場合の結果とを比較して示している。

### 【0023】

【表1】

圧力 条件	温度条件		構造欠陥発生数 (不良品数/全数)		
	途中温度および 保持時間	最高 温度	10層品	50層品	100層品
実 施 の 形 態 1	1MPa	なし	150℃	36/100	51/100
		なし	200℃	25/100	39/100
	5MPa	なし	100℃	20/100	43/100
		なし	150℃	0/100	0/100
		なし	200℃	0/100	0/100
		60℃, 120min	150℃	0/100	0/100
		100℃, 120min	150℃	0/100	0/100
		100℃, 120min	200℃	0/100	0/100
	50MPa	なし	100℃	10/100	21/100
		なし	150℃	0/100	0/100
		なし	200℃	0/100	0/100
		60℃, 120min	150℃	0/100	0/100
		100℃, 120min	150℃	0/100	0/100
		100℃, 120min	200℃	0/100	0/100
100MPa	なし	100℃	9/100	11/100	12/100
		150℃	0/100	0/100	* 1/100
		200℃	0/100	0/100	0/100
		60℃, 120min	150℃	0/100	0/100
		100℃, 120min	150℃	0/100	0/100
		100℃, 120min	200℃	0/100	0/100
従 来 法			0/100	75/100	90/100

無印は図4に示す構造欠陥、\*は図5に示す構造欠陥

【0024】(表1)を見ると5MPa未満の圧力では、セラミックシート同士の接着性が十分に得られない

ために、焼結体に図4に示すようなクラック100や層間剥離が見られる。また、最高温度についても150℃

未満では、セラミックシート間の十分な接着性が得られず同様に図4に示すようなクラック100が見られる。したがって、セラミックシートを10層及び50層積層したものとの層間剥離などの構造欠陥を抑制するためには、5 MPa以上で、最高温度150°C以上が必要と考えられる。ところが、セラミックシートを100層積層したものは、セラミックシート内部またはセラミックシート間に残留する気泡が外部に放出され難いために、図5に示すようなボイド200が焼結体内部に存在する。これらの気泡は、室温で加圧後、ポリエチレンのガラス転移点の温度以上、前記ポリエチレンの融点未満の温度、好ましくはポリエチレンの軟化温度意序前記ポリエチレンの融点未満である60~140°Cの温度で保持することで外部放出することができる。その結果、従来のセラミックシートを用いて積層した場合に多発していた層間剥離やクラックなどの構造欠陥の発生を抑制し、歩留まりを大幅に改善することができる。

【0025】この条件でプレスを行えば、従来のセラミックシートを用いて積層した場合に多発していた、層間剥離やクラック100などの構造欠陥の発生を抑制し、歩留まりを大幅に改善することができる。

【0026】(実施の形態2)以下本発明の第2の実施の形態について図面を参考しながら説明する。

【0027】(実施の形態2)において、(実施の形態1)と大きく異なるのは、(実施の形態1)では仮積層体のセラミックシート同士の接着を一軸加圧で行うのに

対して、静水圧プレスを用いる点である。

【0028】まず、(実施の形態1)と同様の方法でセラミックシート1aをセラミックシート1aを挟んで、内部電極2となる金属ペースト2aが交互に対向するよう積み重ね、仮積層体を得る。これらの仮積層体をビニール等の柔軟材で真空包装し、高圧成形容器中で水または油を圧力媒体として静水圧プレスを行う。その後(実施の形態1)と同様にして完成品を得る。

【0029】一軸加圧の場合と比較すると仮積層体のどの部分においても柔軟材を介して均一に圧力がかかることとなり、クラック100の発生を抑制し、歩留まりを向上させることができる。また金属上板、金属下板および金属上板と金属下板との間隔の精度が要求されないために、製造が非常に容易である。ただし、静水圧プレス時に柔軟材が伸びて積層ずれが発生する場合には、特開平5-315184号公報に記載のように仮積層体の片面を支持体上に保持した後に真空包装し、静水圧プレスを行うと積層ずれは抑制される。

【0030】(表2)に静水圧プレスを用いた場合の圧力、最高温度、昇温過程での保持温度及び保持時間が焼結体の構造欠陥発生に及ぼす影響について調べた結果を従来のセラミックシートを用いた場合の結果と比較して示している。

【0031】

【表2】

圧力 条件	温度条件		構造欠陥発生数 (不良品数/全数)			
	途中温度および 保持時間	最高 温度	10層品	50層品	100層品	
実 施 の 形 態 2	1MPa	なし	150℃	32/100	40/100	55/100
		なし	200℃	5/100	27/100	37/100
	5MPa	なし	100℃	10/100	24/100	30/100
		なし	150℃	0/100	0/100	0/100
		なし	200℃	0/100	0/100	* 2/100
		60℃, 120min	150℃	0/100	0/100	0/100
		100℃, 120min	150℃	0/100	0/100	0/100
		100℃, 120min	200℃	0/100	0/100	0/100
	50MPa	なし	100℃	0/100	13/100	15/100
		なし	150℃	0/100	0/100	0/100
		なし	200℃	0/100	0/100	* 1/100
		60℃, 120min	150℃	0/100	0/100	0/100
		100℃, 120min	150℃	0/100	0/100	0/100
		100℃, 120min	200℃	0/100	0/100	0/100
従 来 法			0/100	75/100	90/100	

無印は図4に示す構造欠陥、\*は図5に示す構造欠陥

【0032】(実施の形態1)での一軸プレスを用いた場合と同様の傾向を示し、従来のセラミックシートを用いた場合と比較しても構造欠陥発生数は激減している。また一軸プレスを用いた場合と比較しても仮積層体の全体に渡って均一に圧力が加わるために構造欠陥の発生数が少なくなっている。また、より歩留まりを改善することができる。

【0033】特に高積層化が要求されているニッケルを内部電極とする積層セラミックコンデンサの製造には十分効果を發揮することは言うまでもない。

【0034】なお本発明においてポイントとなることを以下に記載する。

(1) セラミックシート1aは多孔度が70%の場合についてのみ示したが、30%以上80%未満であれば同様の効果が得られる。またセラミックシート1aの積層数が100層を越える場合は、多孔度が40~75%のセラミックシート1aを用いることが望ましい。

(2) 内部電極2の厚みが厚いほど、多孔度の高いセラミックシート1aを用いることが望ましい。

(3) セラミックシート1aの積層数が100層未満の場合は、5MPa以上100MPa以下で、望ましくは10MPa~50MPaで加圧した後、最高温度がポリ

エチレンの融解温度以上、分解温度以下(150~200℃)で5~60分程度加熱する。またセラミックシート1aの積層数が100層以上の場合は、上記条件に加えて、加圧後、ポリエチレンのガラス転移点の温度以上、前記ポリエチレンの融点未満の温度、好ましくはポリエチレンの軟化温度以上、前記ポリエチレンの融点未満である60~140℃の温度で1~120分保持して積層体の空気をある程度除去する。その結果従来のセラミックシートを用いて積層した場合に多発していた、層間剥離やクラック100などの構造欠陥の発生を抑制し、歩留まりを大幅に改善することができる。

(4) 仮積層体を加圧するときは、ポリエチレンの軟化温度以上に加熱しないことが大切である。なぜならば、本発明のようにポリエチレンを含み、多孔度の高いセラミックシートを用いる場合には、ポリエチレンの軟化温度(60℃)以上になると、ポリエチレンが軟化し始めると同時にシートの収縮が始まり、個々のセラミックシートに対して平行方向にシートの収縮が発生すると積層ずれが発生し、良品の積層体を得ることはできないためである。

(5) 内部電極2材料としてニッケルを用いたが銅などの卑金属やまた銀-パラジウムなどの貴金属を用いても

良い。

( 6 ) セラミックシート 1 a 間の圧着工程は、セラミックシート 1 a を一層積層することに加圧しても、ある程度積層してから加圧しても、また所望の積層数まで積層してから加圧しても良いが、加圧を複数回に分けて行うときは、最終の加圧までは、加圧後加熱を行わないようとする。

( 7 ) ( 実施の形態 1 ) 、( 実施の形態 2 ) においては、積層セラミックコンデンサのみについて示したが、セラミックシートを用いて製造するような積層バリスタ、積層サーミスター、積層フィルタ、フェライト部品、セラミック多層基板などの積層型のセラミック電子部品の製造において同様の効果が得られる。

#### 【 0035 】

【 発明の効果 】 以上本発明によると、積層時の圧力の不均一に起因する焼結体の構造欠陥の発生を抑制し、歩留まりを向上させることができる。特に高積層が要求され

る積層チップコンデンサの歩留まりの向上に対して絶大な効果がある。

#### 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の一実施の形態における積層セラミックコンデンサの一製造工程である圧着工程を示す断面図

【 図 2 】 一般的な積層セラミックコンデンサの一部切欠斜視図

【 図 3 】 従来の積層セラミックコンデンサの一製造工程である圧着工程を示す断面図

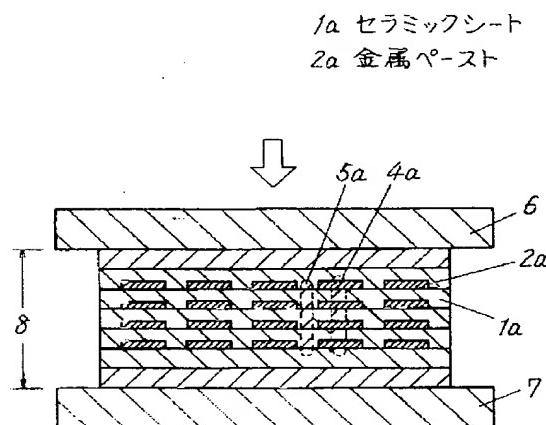
【 図 4 】 クラックの発生した焼結体の斜視図

【 図 5 】 ボイドの発生した焼結体の断面図

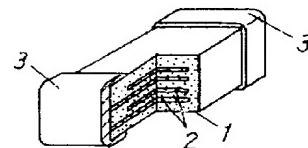
#### 【 符号の説明 】

- 1 セラミック誘電体層
- 1 a セラミックシート
- 2 内部電極
- 2 a 金属ペースト
- 3 外部電極

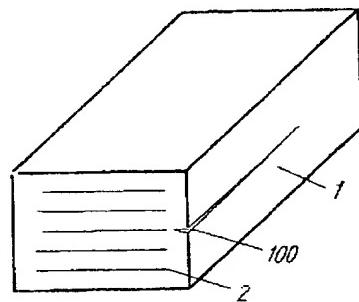
【 図 1 】



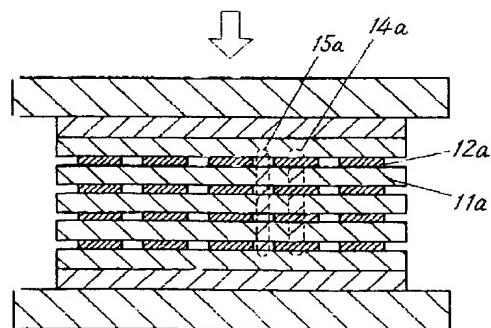
【 図 2 】



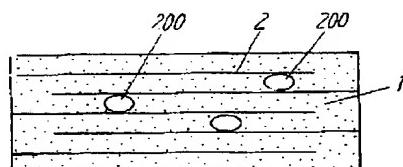
【 図 4 】



【 図 3 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 小松 和博  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内